

## 心不甘中甾体皂甙元的分离和结构鉴定 (2)

杨仁洲<sup>a)</sup> 朱小琪<sup>b)</sup> 寸富兰<sup>c)</sup> 陈昆昌<sup>d)</sup>

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

**摘要** 自心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根的醋酸乙酯萃取物经硅胶柱层析分离除可得到  $1\beta$ 、 $2\beta$ 、 $3\beta$ 、 $4\beta$ 、 $5\beta$ 、 $7\alpha$ -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one 外, 还得到 7 个游离的甾体皂甙元 A—G, 其中 A 及 B 分别为 3-epiruscogenin 及 3-epi-neoruscogenin, F 为  $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(6)、C、D 和 E 系新化合物, 经 IR、MS、 $^1\text{H}$  NMR 及  $^{13}\text{C}$  NMR 谱鉴定分别推定为 ranmogenin A(3)、B(4) 和 C(5) (兰茂甙元甲、乙和丙)。

**关键词** 橙花开口箭; 新甾体皂甙元

前二报<sup>[1, 2]</sup>我们报告了从心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根中分离和鉴定了 5 个甾体化合物。本文报告其醋酸乙酯萃取部份游离的甾体皂甙元的分离和结构鉴定。

心不甘根的醋酸乙酯萃取部份经硅胶柱层析分离除可得到  $1\beta$ 、 $2\beta$ 、 $3\beta$ 、 $4\beta$ 、 $5\beta$ 、 $7\alpha$ -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one 外, 还得到了 7 个游离的甾体皂甙元 A—G, 其中 A 及 B 经鉴定分别为 3-epiruscogenin (1) 及 3-epi-neoruscogenin (2), F 为  $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(6) (将另报发表)。C、D 和 E 系新化合物。另一成份 G 量甚微未能鉴定。

**化合物 C** 无色片晶,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$  ( $M^+ = 462$ ), mp 298—300°C, 其 IR 示其  $\Delta^{25(27)}$ -螺甾环 [ $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}} \text{cm}^{-1}$ : 970, 948, 918, 880; 875 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ )]. C 经醋酐-吡啶乙酰化可得到三乙酸酯衍生物, 无色粒晶, mp 253—258°C,  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_9$  ( $M^+ = 588$ )。比较 C 与 kitigenin (7) 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱<sup>[3]</sup>, 两者间的差异仅在 F 环上, 即 C 其  $\Delta^{25(27)}$ -结构, kitigenin 为 25R-结构, 因此推定 C (ranmogenin A, 兰茂甙元 A——为纪念《滇南本草》著者命名) 结构如 (3) 示。

**化合物 D** 无色片晶,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$  ( $M^+ = 462$ ), mp 300—303°C, 其 IR 示其  $\Delta^{25(27)}$ -螺甾环 [ $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}} \text{cm}^{-1}$ : 975, 951, 920, 890; 874 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ )]. 在  $^1\text{H}$  NMR 谱中 (in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , TMS,  $\delta$ ) 其 19-Me 的化学位移与 C(3) 相同, 表明两者的 19-Me 附近均具有  $1\beta$ 、 $5\beta$ -OH<sup>[1]</sup>。D 经醋酐-吡啶乙酰化后产物经硅胶柱层析分离得到其二乙酸酯和三

1986-04-25 收稿

a) 已调中国科学院华南植物研究所。b) 已调中国科学院昆明分院。c) 云南省曲靖地区药检所。d) 已调昆明医学院第一附属医院。

1) 有关资料待发表

乙酸酯, 多种溶剂系统均未能使之结晶。其二乙酸酯的 $^1\text{H}$  NMR谱示 $1\beta\text{-OH}$ 未被乙酰化 [ $\delta$  4.56 (1H, br, s,  $1\text{-H}_\alpha$ ), 1.58 (3H, s,  $19\text{-Me}$ ), in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ], 另两个酯基同碳H [ $\delta$  5.44 (1H, t,  $J=2\text{Hz}$ ), 5.89 (1H, d,  $J=2\text{Hz}$ )] 表明这两个OH取竖键构型, 即可能为 $2\alpha$ 、 $3\beta$ -或 $3\beta$ 、 $4\alpha$ -OH。由化合物C和D的MS谱, 两者均有  $m/e$  387的碎片峰, 证明两者均具有4-OH及 $5\beta$ -OH邻二羟基的结构(见图2)。在C的MS谱中,  $m/e$  387为基峰, 而 $m/e$  137 ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}^+$ ) 相对丰度为83%, 两峰强度接近; 在D的MS谱中, 基峰为 $m/e$  137, 而 $m/e$  387的碎片峰的相对丰度仅为14%, 强度相差甚远, 表明两者的4-OH的构型不同。据以上分析, 化合物D (ranmogenin B) 的结构如(4)示。

**化合物E** 无色结晶,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8$  ( $M^+=462$ ), mp 288—292°C。其 $^1\text{H}$  NMR谱

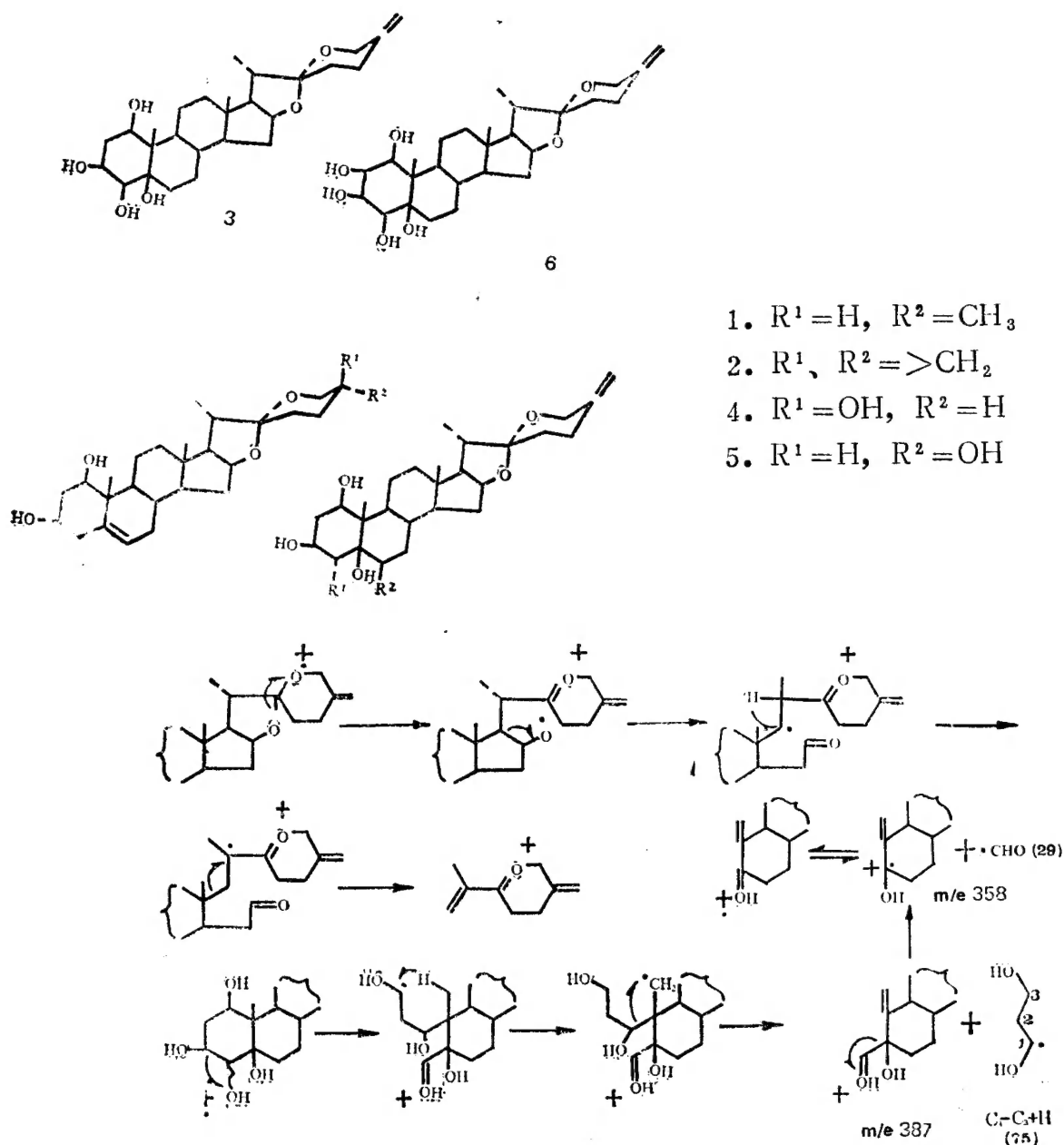


图2 兰茂甾元A和B的质谱碎片

Fig. 2 The fragments of ranmogenin A and B

示具有 $1\beta$ 、 $3\beta$ 、 $5\beta$ 、 $6\beta$ -OH [ $\delta$  1.90 (3H, s, 19-Me), 4.22 (1H, br. t,  $J = 3\text{Hz}$ , 3-H $\alpha$ ), 4.56 (1H, br. s, 1-H $\alpha$ ), 4.85 (1H, br. t,  $J = 3\text{Hz}$ , 6-H $\alpha$ ), in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ]. 其 $^{13}\text{C}$  NMR谱与C (ranmogenin A, 3) 比较,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ 及 $\text{C}_{10}$ 化学位移分别由28.5、35.1和45.7ppm (C)移至36.0、30.0和40.0ppm(E), 也证实了 $6\beta$ -OH存在。因此, 推定化合物E (ranmogenin C) 的结构如(5)示。

## 实 验

各化合物的熔点均在微量熔点仪上测定(未校正)。IR用IR-450型仪测定。 $^1\text{H}$  NMR谱用 $\text{CDCl}_3$ 或 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS为内标, WH-90型仪测定。 $^{13}\text{C}$  NMR谱用 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS内标, 22.63 MHz下测定。MS谱用Finnigan-4510型仪测定, 20ev电子轰击电离源。

**1. 分离** 前报<sup>[2]</sup>根粉甲醇提取液减压浓缩后醋酸乙酯萃取, 此醋酸乙酯部份经硅胶柱层析, 以氯仿、氯仿-甲醇洗脱, 依次得到化合物A—G及 $1\beta$ 、 $2\beta$ 、 $3\beta$ 、 $4\beta$ 、 $5\beta$ 、 $7\alpha$ -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one, 其中化合物A及B分别为3-peiruscogenin (1)及3-epi-neoruscogenin (2), F与前报<sup>[2]</sup>总甙元中分离的F相同(见另报)。

**2. 化合物C** 无色片晶, mp 298—300°C,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 970, 948, 918, 888, 875。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , TMS,  $\delta$ ): 0.89 (3H, s, 18-Me), 1.10 (3H, d,  $J = 6.5\text{Hz}$ , 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d,  $J = 12\text{Hz}$ , 26-He), 4.28 (2H, m), 4.50 (1H, d,  $J = 12$ , 26-H $\alpha$ ), 4.80 (2H, bs,  $\text{C} = \text{CH}_2$ )。MS  $m/e$ : 462 ( $\text{M}^+$ ), 426 ( $\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ), 411 ( $426 - \text{CH}_3$ ), 387 [基峰,  $\text{M}^+ - (\text{C}_1 - \text{C}_3) - \text{H}$ ], 369 ( $387 - \text{H}_2\text{O}$ ), 358 ( $387 - \text{CHO}$ ), 137 ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$ , 83%)。  $^{13}\text{C}$  NMR数据如下(按碳序排列): 73.8, 33.4, 71.2, 68.0, 78.4, 30.4, 28.5, 35.1, 45.4, 45.7, 21.5, 40.1, 40.7, 56.3, 32.3, 81.5, 63.1, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.7, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

C经醋酐-吡啶常法乙酰化, 产物自甲醇中得粒晶,  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_8$  ( $\text{M}^+ = 588$ ), mp 253—258°C。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$ ): 0.79 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d,  $J = 6.5\text{Hz}$ , 21-Me), 1.16 (3H, s, 19-Me), 2.11 (9H, s,  $3 \times \text{OAc}$ ), 3.47 (1H,  $\text{D}_2\text{O}$ 交换后消失,  $5\beta$ -OH), 3.85 (1H, br. d,  $J = 12\text{Hz}$ , 26-He), 4.30 (1H, br. d,  $J = 12\text{Hz}$ , 26-H $\alpha$ ), 4.42 (1H, m, 16-H $\alpha$ ), 4.77 (2H, br. s,  $\text{C} = \text{CH}_2$ ), 5.22 (1H, br. s,  $W_{1/2} = 5$ , 3-H $\alpha$ ), 5.47 (2H, br. s,  $W_{1/2} = 4$ , 1-H $\alpha$ 和4-H $\alpha$ )。MS  $m/e$ : 588 ( $\text{M}^+$ ), 137 (基峰)。

**3. 化合物D** 无色片晶, mp 300—303°C,  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 975, 951, 920, 890; 874。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , TMS,  $\delta$ ): 0.87 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d,  $J = 6.5\text{Hz}$ , 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d,  $J = 11.2\text{Hz}$ , 26-He), 4.10 (1H, br. s, 3-H $\alpha$ ), 4.30 (1H, m, 16-H $\alpha$ ), 4.50 (1H, d,  $J = 11.2\text{Hz}$ , 26-H $\alpha$ ), 4.58, 4.65 (各1H, br. s, 1-H $\alpha$ 和4-H $\beta$ ), 4.82 (2H, br. s,  $\text{C} = \text{CH}_2$ )。MS  $m/e$ : 462 ( $\text{M}^+$ ), 426 ( $\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ), 387 [ $\text{M}^+ - (\text{C}_1 - \text{C}_3) - \text{H}$ , 14%],

358 (387-CHO), 137 (基峰)。

D经醋酐-吡啶乙酰化, 产物经硅胶柱层析分离, 石油醚-丙酮洗脱得到三乙酸酯及二乙酸酯, 但均未能使之结晶。

三乙酸酯,  $C_{33}H_{48}O_9$ , MS  $m/e$ : 588 ( $M^+$ ), 137 (基峰)。 $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ , TMS,  $\delta$ ): 0.81 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d,  $J=6.5Hz$ , 21-Me), 1.25 (3H, s, 19-Me), 2.01, 2.14, 2.22 (各3H, s,  $3 \times OAc$ ), 4.03 (1H, d,  $J=12Hz$ , 26-He), 4.49 (1H, d,  $J=12Hz$ , 26-Ha), 4.56 (1H, m, 16- $H_\alpha$ ), 4.81 (2H, br.s,  $C=CH_2$ ), 5.50 (1H, br.t,  $J=2Hz$ , 3- $H_\alpha$ ), 5.83 (1H, br.s, 1- $H_\alpha$ ), 5.90 (1H, d,  $J=2Hz$ , 4- $H_\beta$ )。

二乙酸酯  $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ , TMS,  $\delta$ ): 0.85 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d,  $J=6.5Hz$ , 21-Me), 1.58 (3H, s, 19-Me), 2.02, 2.03 (各3H, s,  $2 \times OAc$ ), 4.04 (1H, d,  $J=12Hz$ , 26-He), 4.50 (1H, d,  $J=12Hz$ , 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1- $H_\alpha$ ), 4.58 (1H, m, 16- $H_\alpha$ ), 4.81 (2H, br.s,  $C=CH_2$ ), 5.44 (1H, br.t,  $J=2Hz$ , 3- $H_\alpha$ ), 5.89 (1H, d,  $J=2Hz$ , 4- $H_\beta$ )。

4. 化合物E 无色结晶,  $C_{27}H_{42}O_6$ , MS  $m/e$ : 462 ( $M^+$ ), 137 (基峰); mp 288—292°C  $^1H$  NMR ( $C_5D_5N$ , TMS,  $\delta$ ): 0.87 (3H, s, 19-Me), 1.11 (3H, d,  $J=6.5Hz$ , 21-Me), 1.90 (3H, s, 19-Me), 4.03 (1H, d,  $J=12.3Hz$ , 26-He), 4.22 (1H, br.t,  $J=3Hz$ , 3- $H_\alpha$ ), 4.50 (1H, d,  $J=12.3Hz$ , 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1- $H_\alpha$ ), 4.60 (1H, m, 16- $H_\alpha$ ), 4.80 (2H, br.s,  $C=CH_2$ ), 4.85 (1H, br.t,  $J=3Hz$ , 6- $H_\alpha$ )。其 $^{13}C$  NMR 数据如下 (按碳序排列): 74.7, 35.0, 68.1, 30.0, 77.9, 71.9, 36.0, 30.0, 45.6, 40.0, 21.7, 39.2, 40.7, 56.3, 32.2, 81.5, 63.0, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.4, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

## 参 考 文 献

- 1 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1983; 5:229—230
- 2 杨仁洲, 陈昆昌, 寸富兰等. 云南植物研究 1984; 6:229—233
- 3 Tori K, Seo S, Terui Y et al. *Tetr Lett* 1981; 22:2405—2408

## ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF SPIROSTANE SAPOGENINS FROM TUPISTRA AURANTIACA (2)

Yang Renzhou<sup>\*</sup>), Zhu Xiaoqi, Cun Fulan, Cheng Kunchang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

**Abstract** Seven free spirostane sapogenins (A—G) and  $1\beta$ 、 $2\beta$ 、 $3\beta$ 、 $4\beta$ 、 $5\beta$ 、 $7\alpha$ -hexahydroxySpirost-25 (27)-en-6- one were isolated by column chromatography from the acetyl acetate extract of the root of *Tupistra aurantiaca* Wall et Backer. Two of them were identified as 3-epiruscogenin (1) and 3-epi-neoruscogenin (2) respectively. Compound C, D and E are new compounds, they were named as ranmogenin A, B and C. Their structures have been suggested as (3), (4) and (5) respectively, based on analyses using IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR.

**Key words** *Tupistra aurantiaca*; New steroidal sapogenins; Ranmogenin A—D.

---

<sup>\*</sup>) has been transferred to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China,